

الفصل الثالث :

الإنتروبى... والقانون الثانى للديناميكا الحرارية

- مفهوم الإنتروبى
- القانون الثانى للديناميكا الحرارية
 - القانون الثانى بصيغة "اللورد كلفن"
 - القانون الثانى بصيغة "كلوزيوس" Clausius
- الإنتروبى والقانون الثانى للديناميكا الحرارية
- استخدام الإنتروبى للتنبؤ بإمكانية حدوث تفاعل
- دورة كارنوت The Carnot Cycle
- مراحل دورة "كارنوت"
 - 1- العملية الأولى: تمدد عكسى أيزوثيرمالى
 - 2- العملية الثانية: تمدد عكسى أدياباتيكى
 - 3- العملية الثالثة: انكماش عكسى أيزوثيرمالى
 - 4- العملية الرابعة: انكماش عكسى أدياباتيكى
- الطاقة الكلية لدورة "كارنوت"
- الشغل الكلى لدورة "كارنوت"
- الإنتروبى

مفهوم الإنتروبي (S) Entropy

تعد "الإنتروبي" دالة حالة، وهي تستخدم مقياساً للعشوائية أو عدم الانتظام (Disorder) في النظام. وتكون قيمة الإنتروبي كبيرة، عندما يكون النظام أقل ترتيباً أو قليل الانتظام أو ذا فوضى شديدة. في حين تكون قيمة الإنتروبي صغيرة عندما يكون النظام أكثر ترتيباً أو أكثر انتظاماً (قليل الفوضى).

وهكذا، يمكن القول بأن الزيادة في الإنتروبي تعد معياراً لتلقائية التفاعلات. فأى تفاعل تلقائي في نظام معزول، يجب أن يصاحبه زيادة في الإنتروبي. وبإجراء حسابات التغير في الإنتروبي للعمليات الطبيعية والكيميائية، نستطيع أن نقرر دون إجراء التجربة، ما إذا كانت العملية أو التفاعل تلقائي أو غير تلقائي.

القانون الثاني للديناميكا الحرارية

في الحقيقة، فإنه يمكن صياغة القانون الثاني للديناميكا الحرارية بطرق عديدة، وجميعها تفيد بأن العمليات الطبيعية تميل إلى السير تلقائياً نحو الوصول إلى حالة الاتزان. وبعد القانون الثاني تعميماً يختص بحالات الاتزان كما أن القانون الأول يعد تعميماً يختص بـ "الطاقة".

ويمكن صياغة القانون الثاني في صور كيميائية مفيدة، ومن أهم هذه الصيغ، صيغة "اللورد كلفن"، وصيغة "كلوزيوس".

القانون الثاني بصيغة اللورد كلفن

تنص هذه الصيغة على أنه: "من المستحيل إجراء عملية دورية تؤخذ فيها حرارة من مستودع وتحول إلى شغل دون نقل حرارة في نفس الوقت من مستودع ساخن إلى مستودع بارد".

ويمكن توضيح ذلك، بتأمل جميع أنواع الآلات، حيث نلاحظ أنه يوجد دائماً في كل آلة مصدر ساخن، ومستودع بارد. كذلك، نجد أن الآلة البخارية لا يمكن أن

تعمل شغلا إذا لم يتوافر الضغط العالى ودرجة الحرارة العالية للبخار بالنسبة للوسط المحيط.

وترتبط هذه الصيغة للقانون بحالات الاتزان إذا ما أدركنا أنه يمكن الحصول على شغل فقط من النظام عندما لا يكون قد وصل فعلا إلى حالة الاتزان. وذلك لأنه عند حالة الاتزان لا توجد عملية تحدث تلقائيا، ولا يوجد ما يمكن الاستفادة منه في الحصول على شغل.

وتؤكد صيغة "لورد كلفن" للقانون الثانى، أن العملية التلقائية هى سريان الحرارة من الأعلى إلى الأقل في درجة الحرارة، وأنه فقط يمكن الحصول على شغل من هذه العملية التلقائية. ويمكن إعطاء مثال يوضح ذلك، وهو "محطة توليد الكهرباء" من المساقط المائية، وفيها تستخدم القابلية التلقائية لانسياب الماء من مستوى عال إلى مستوى منخفض للحصول على شغل.

القانون الثانى بصيغة "كلوزيوس"

وتنص صيغة "كلوزيوس" على أنه: "من المستحيل أن تنتقل حرارة من مستودع بارد إلى مستودع ساخن دون أن تحول في نفس الوقت كمية معلومة من شغل إلى حرارة". وكما ذكرنا سابقا، فإن السريان التلقائى للحرارة، هو من درجة حرارة عالية إلى درجة حرارة منخفضة، ولكن يمكن إحداث عكس العملية التلقائية فقط إذا ما بذل شغل.

وهكذا، نجد أن كلا من صيغة كلفن أو صيغة كلوزيوس لم تأت أو تستتج من القانون الأول، كما أنه لا يوجد أى تعارض مع القانون الأول إذا ما حولت الحرارة كلها إلى شغل، أو ما إذا حدث سريان للحرارة من درجة منخفضة إلى درجة أعلى.

وهناك مدخل آخر يتعلق بكيفية تعريف درجات الحرارة العالية والمنخفضة الواردة في الصيغتين السابقتين. وتعطى صيغتي "كلفن" و "كلاوزيوس" تعريفات أساسية لدرجة الحرارة، ويمكن إثبات أن هذا التعريف لدرجة الحرارة ينطبق مع

تدرج درجات الحرارة إذا يؤدي إلى جعل العلاقة: $(PV = nRT)$ ، تنطبق على الغازات المثالية.

الإنتروبى والقانون الثانى للديناميكا الحرارية

يمكن التعبير عن القانون الثانى للديناميكا الحرارية بدلالة الإنتروبى، من خلال الصيغتين التاليتين:

الصيغة الأولى:

"عند إجراء أى عملية انعكاسية، فإن التغير فى إنتروبى الكون للعملية يساوى الصفر"

ويمكن التعبير عن ذلك رياضيا، على النحو التالى:

$$dS = 0 \quad (1)$$

الصيغة الثانية:

"عند إجراء أى عملية غير انعكاسية؛ أى تلقائية، فإن إنتروبى الكون للعملية يزداد".

ويعبر عن التغير فى الإنتروبى (ds) لأى نظام (أو عملية) عند درجة الحرارة الثابتة (T)، وله كمية حرارة (q)، بالعلاقة التالية:

$$dS = dq/T \quad (2)$$

حيث dq هى الحرارة الممتصة من الوسط المحيط فى عملية انعكاسية

أما فى حالة العمليات التلقائية (الطبيعية)، فإن التغير فى الإنتروبى يكون أكبر من قيمة ناتج قسمة تغير الحرارة على درجة الحرارة المطلقة. أى إن:

$$dS > dq/T \quad (3)$$

بينما في حالة العمليات غير التلقائية (غير الطبيعية)، فإن التغير في الإنتروبي يكون أصغر من ناتج قسمة تغير الحرارة على درجة الحرارة المطلقة، أي إن:

$$dS < dq/T \quad (4)$$

أما إذا كانت العملية الانعكاسية تتم على خطوات متناهية في الصغر، فإن التغير الكلي في الإنتروبي يكون عبارة عن مجموع كل نواتج قسمة التغيرات في الحرارة على درجات الحرارة المطلقة لكل الخطوات، كما يلي:

$$dS = \sum(dq/T) \quad (5)$$

وتكون وحدات الإنتروبي (ناتج قسمة وحدات الطاقة على درجة الحرارة المطلقة) هي (سعر/مول. درجة مطلقة) – (cal/mol. °K).

استخدام الإنتروبي للتنبؤ بإمكانية حدوث تفاعل

يمكن الاستفادة من دالة الإنتروبي باستخدامها للتنبؤ بمدى إمكانية حدوث تفاعل كيميائي أو عملية فيزيائية، على النحو التالي:

1- إذا كانت $ds > 0$ ، أي إنها موجبة، فإن العملية تكون تلقائية. ويميل التفاعل للسير في الاتجاه الطردى.

2- إذا كانت $ds = 0$ ، فإن العملية أو التفاعل يكون في حالة اتزان (لا تحدث أى عملية تلقائية).

3- إذا كانت $ds < 0$ ، أي إنها سالبة، فإن العملية تكون غير تلقائية. ويميل التفاعل للسير في الاتجاه العكسي.

وهناك شرط ضروري يجب أخذه في الاعتبار وهو أن يكون النظام معزولا.

ملحوظة هامة:

يجب الأخذ في الاعتبار أن التغير في الإنتروبي (ds) يساوى مجموع التغير في

الإنتروبى للنظام (ΔS_{sys}) والتغير في الإنتروبى للوسط المحيط (ΔS_{sur})، وذلك طبقاً للمعادلة:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{sur}} + \Delta S_{\text{sys}} \quad (6)$$

مثال:

احسب التغير الكلى للإنتروبى (ΔS) عند تجميد (2 mol) من الماء عند درجة الصفر المئوى في ثلاجة درجة حرارتها (-15°C)، علماً بأن التغير في الإنثالبي لانصهار الماء (ΔH_{fus}) هو (6.01 KJ/mol).

الحل:

من المعطيات، نجد أن:

$$\Delta H_{\text{fus}(\text{H}_2\text{O})} = 6.01 \text{ KJ/mol} = 6.0 \times 10^3 \text{ J/mol}, n = 2 \text{ mol}$$

$$T_{(\text{H}_2\text{O})} = T_{\text{sys}} = 0 + 273 = 273^\circ\text{K}$$

$$T_{(\text{frigi})} = T_{\text{sur}} = -15 + 273 = 258^\circ\text{K}$$

وعند تجميد الماء، فإن الحرارة تنساب من النظام إلى الوسط المحيط، وبذلك نتوقع حدوث نقصان في إنتروبى الماء ($\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}$) وزيادة في إنتروبى الوسط المحيط (ΔS_{sur}).

ولحساب ($S_{\text{H}_2\text{O}}\Delta$) عند درجة الصفر المئوى؛ والتي تظل ثابتة حتى يتجمد كل الماء عند هذه الدرجة، مع إهمال تجمد الماء من درجة الصفر إلى (-15°C)، فإننا نحسب كمية الحرارة المفقودة من الماء ($q_{\text{H}_2\text{O}}$)، والتي تنتقل إلى الوسط المحيط، باستخدام العلاقة:

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = -n\Delta H_{\text{fus}}$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = -2(6.01 \times 10^3)$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = -1.202 \times 10^4 \text{ J}$$

وبالتالى، يمكن حساب (ΔS_{H_2O}) ، باستخدام العلاقة:

$$\Delta S_{H_2O} = q_{H_2O} / T_{H_2O}$$

$$\Delta S_{H_2O} = -1.202 \times 10^4 / 273$$

$$\Delta S_{H_2O} = -44.029 \text{ J/}^\circ\text{K}$$

وبالتالى، فإن:

$$\therefore \Delta S_{sys} = -44.029 \text{ J/}^\circ\text{K}$$

ويمكن حساب التغير فى الإنتروپى للوسط المحيط؛ أى التلاجة (ΔS_{sur}) ، وذلك باعتبار سريان الحرارة المنطلقة من النظام (الماء المتجمد) إلى الوسط المحيط (التلاجة)، مع تغيير الإشارة، أى إن:

$$q_{sur} = -q_{H_2O} = +1.202 \times 10^4 \text{ J}$$

وبالتالى، يمكن حساب (ΔS_{sur}) ، باستخدام العلاقة:

$$\Delta S_{sur} = q_{sur} / T_{sur}$$

$$\Delta S_{sur} = 1.202 \times 10^4 / 258$$

$$\Delta S_{sur} = 46.589 \text{ J/}^\circ\text{K}$$

وبالتالى، يمكن حساب التغير الكلى فى الإنتروپى (ΔS) ، باستخدام العلاقة التالية:

$$\Delta S = \Delta S_{sur} + \Delta S_{sys}$$

$$\Delta S = 46.58 + (-44.029)$$

$$\Delta S = +2.551 \text{ J/}^\circ\text{K}$$

وحيث أن قيمة التغير الكلى فى الإنتروپى موجبة الإشارة (ve+)، فإنه طبقاً للقواعد المستنبطة من القانون الثانى، فإن هذه العملية تعد عملية تلقائية (من وجهة نظر الديناميكا الحرارية).

وهكذا، فإن التغير فى الإنتروپى يمكن أن يساعد فى إمكانية التنبؤ بتلقائية أى عملية أو تفاعل، ولكن يشترط حساب التغير الكلى للإنتروپى؛ وهو حاصل جمع كل

من التغير في إنتروبي النظام (ΔS_{sys}) والتغير في إنتروبي الوسط المحيط (S_{sur}).

وفي الحقيقة، فإنه في كثير من الأحيان يصعب تعيين القيمتين السابقتين. ولذلك كان من الضروري البحث عن دالة حالة أخرى تساعد على إمكانية التنبؤ بتلقائية مثل هذه العمليات الفيزيائية أو الكيميائية. وقد توصل العلماء إلى دالة جديدة يمكن أن تحقق ذلك، وأطلق على هذه الدالة اسم "التغير في الطاقة الحرة لجيبس"، ويرمز لها بالرمز " ΔG ".

دورة كارنوت The Carnot Cycle

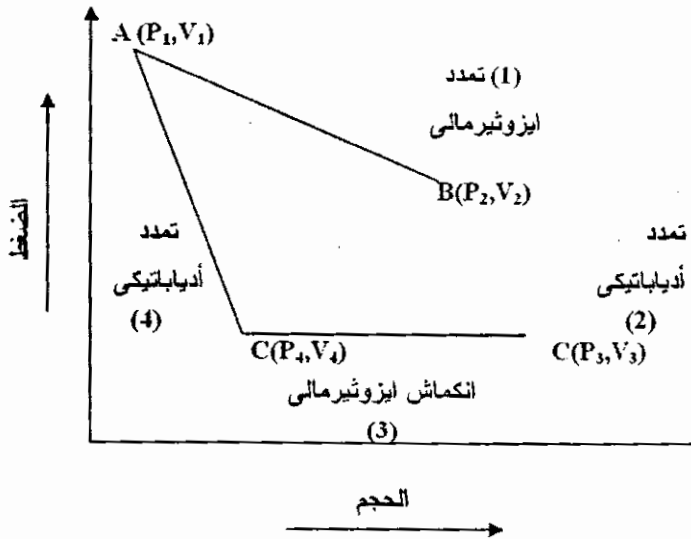
افترض المهندس "سادى كارنوت - Sadi Carnot" في عام (1824) آلة حرارية نظرية (تخيلية). وقد تخيل "كارنوت" أن هذه الآلة يمكن أن تؤدي سلسلة من العمليات بين درجة حرارة مرتفعة (T_h) وأخرى منخفضة (T_c)، حيث يعود النظام في نهاية تلك العمليات إلى حالته الأصلية (الابتدائية) مرة أخرى. وهذه الدورة من العمليات التي تتم عند حالات عكسية تسمى "دورة كارنوت".

وتتكون آلة "كارنوت" من أسطوانة مزودة بمكبس عديم الوزن وعديم الاحتكاك، تحتوي على وزن معين من المادة الفعالة العاملة كنظام، كذلك هناك خزانان حراريان، أحدهما ذا درجة حرارة مرتفعة (T_h)، والآخر ذا درجة حرارة منخفضة (T_c). ودورة واحدة لهذه الآلة لها التأثير المحصل لاستخدام الحرارة من خزان حرارى ساخن، وإنتاج شغل، وإعطاء بعض الحرارة لخزان حرارى بارد. وتعمل آلة كارنوت باستمرارية تكرار هذه الدورة.

وأوضح "كارنوت" أنه حتى لو كانت الآلة مثالية، وتعمل أيضا تحت ظروف مثالية، فإنه لا يمكنها تحويل كل الحرارة الممتصة إلى شغل، ولكن يتحول فقط جزء من الحرارة الممتصة إلى شغل، ويتحدد هذا الجزء بالحرارة المستعملة (T_c و T_h)، ولا يعتمد على طبيعة الآلة.

وتتكون دورة "كارنوت" من أربع خطوات، كما هو موضح في الشكل (1) وكل خطوة تتم وتنجز انعكاسياً؛ أي إن ضغط الغاز يختلف عن ضغط المكبس بمقدار متناه في الصغر.

ويمكن اعتبار أن "دورة كارنوت" هي عبارة عن عملية دائرية؛ لأن النظام يعود إلى حالته الأولى بعد إجراء العملية على عدة خطوات.



شكل (1) مخطط يوضح المراحل الأربع لدورة كارنوت

مراحل دورة "كارنوت":

والمراحل الأربع التي تتكون منها دورة كارنوت، هي:

- | | |
|----------------------------|-----------------------------------|
| 1- تمدد عكسي أيزوثيرمالي | Isothermal reversible expansion |
| 2- تمدد عكسي أدياباتيكي | Adiabatic reversible expansion |
| 3- انكماش عكسي أيزوثيرمالي | Isothermal reversible compression |
| 4- انكماش عكسي أدياباتيكي | Isothermal reversible compression |

وسوف نتناول هذه المراحل الأربع بالشرح:

(1) العملية الأولى: تمدد عكسي أيزوثيرمالي

دعنا نفترض أن الأسطوانة بمحتوياتها (غاز) موجودة في الحالة الابتدائية في الخزان الحرارى ذا الدرجة المرتفعة (T_h)، فيتمدد الغاز أيزوثيرماليا وانعكاسيا من الحجم الابتدائي (V_1) إلى الحجم النهائي (V_2)، حيث يتغير الضغط تباعا من (P_1) إلى (P_2). وفي هذه العملية، يمتص النظام حرارة (q_2) من الخزان الأعلى، ويكون الشغل المبذول بواسطة النظام في هذه الحالة هو (W_1).

وبتطبيق القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإن:

$$\Delta E_1 = q_2 - W_1 \quad (7)$$

وحيث أن العملية تتم عكسيا وأيزوثيرماليا، فإن:

$$\Delta E_1 = 0 \quad (8)$$

$$\therefore q_2 = W_1 \quad (9)$$

ويمكن التعبير عن الشغل المبذول (W_1) رياضيا بالعلاقة:

$$W_1 = RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (10)$$

وعلى هذا، فإن:

$$q_2 = W_1 = RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (11)$$

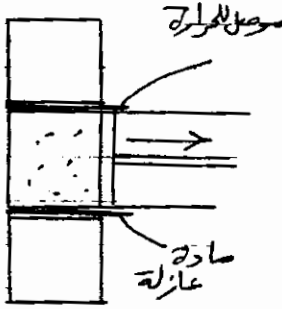
وتمثل هذه العملية بالمنحنى (AB)، كما هو موضح بالشكل (1)

(2) العملية الثانية: تمدد عكسي أدياباتيكى

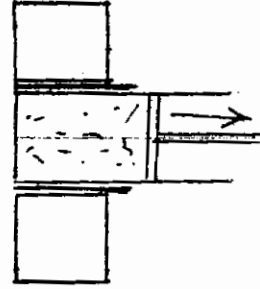
في هذه العملية، تنزع الأسطوانة من الخزان الحرارى، وت عزل ويسمح للغاز داخلها بالتمدد أدياباتيكيا وعكسيا إلى الحجم (V_3). وفي هذه الحالة، وحيث أن النظام معزول ويتمدد، فإن درجة الحرارة تنخفض إلى (T) [حيث تستغل الحرارة في عمل الشغل].

وفي هذه العملية، وحيث أنها تتم أدياباتيكيًا، أي دون انتقال للحرارة من أو إلى النظام، فإن:

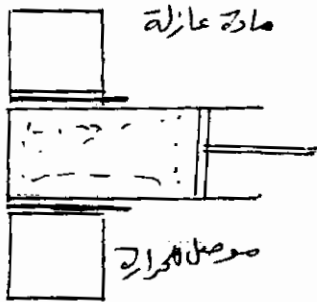
$$q = 0 \quad (12)$$



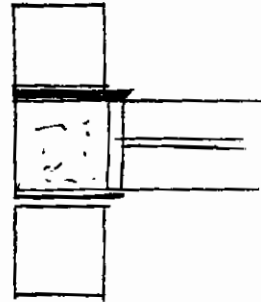
العملية الأولى: تمدد أيزوثيرمالي



العملية الثانية: تمدد أدياباتيكي



العملية الثالثة: انكماش أيزوثيرمالي



العملية الرابعة: انكماش أدياباتيكي

شكل (2): مخطط يوضح العمليات الأربع التي تحدث في دورة كارنوت

والشغل المبذول بواسطة النظام في هذه الحالة يرمز له بالرمز (W_2) .

وبتطبيق القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإن:

$$\Delta E_2 = q - W_2 \quad (13)$$

$$\therefore \Delta E_2 = -W_2 \quad (14)$$

ولكن، ومن تعريف السعة الحرارية عند حجم ثابت (C_v)، فإن:

$$\Delta E_2 = C_v dT \quad (15)$$

$$\therefore W_2 = -\Delta E_2 = -C_v (T_\ell - T_h) \quad (16)$$

$$W_2 = -\Delta E_2 = C_v (T_h - T_\ell) \quad (17)$$

وتمثل هذه العملية بالمنحنى (BC)، كما هو موضح بالشكل (1).

(3) العملية الثالثة: انكماش عكسي أيزوثيرمالي

وفي هذه العملية، توضح الأسطوانة بمحتوياتها في تلامس مع الخزان الحراري ذا درجة الحرارة الأقل (T_ℓ)، حيث يتم ضغط المادة داخل الأسطوانة (الغاز) عكسياً وأيزوثيرمالياً من الحجم (V_3) إلى الحجم (V_4). وفي هذه الحالة تنساب الحرارة (q_1) من النظام إلى الخزان البارد، ويكون الشغل المبذول على النظام لضغطه هو (W_3).

ويتطبيق القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإن:

$$\Delta E_3 = -q_1 - W_3 \quad (18)$$

وحيث أن هذه العملية تتم عكسياً وأيزوثيرمالياً، فإن:

$$\Delta E_3 = 0 \quad (19)$$

$$\therefore q_1 = W_3 \quad (20)$$

$$\therefore q_1 = W_3 = RT_\ell \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (21)$$

ويجب ملاحظة أن (V_4) أصغر من (V_3)، وبذلك تكون قيمة الحد $\ln V_4/V_3$ سالبة. وهكذا تكون كلا من (q_2) و (W_3) ذات قيمة سالبة. وهذا يتطابق مع كون الشغل المبذول على النظام (W سالبة)، وأن الحرارة منبعثة من النظام (q سالبة).

وبالتالى يمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$-q_1 = -W = RT_\ell \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (22)$$

وتمثل هذه العملية بالمنحنى (CD)، كما هو موضح بالشكل (1).

(4) العملية الرابعة: انكماش عكسى أدياباتيكي

وفي هذه العملية، تنزع الأسطوانة من الخزان الحرارى، وتعزل وتضغط المادة داخل الأسطوانة (الغاز) عكسياً وأيزوثيرمالياً من الحجم (V_4) إلى الحجم الأصلى الابتدائى (V_1) . وفي هذه الحالة فإن الشغل المبذول في ضغط الغاز يرمز له بالرمز (W_4) ، وحيث أن ترتفع درجة حرارة النظام من (T_ℓ) إلى (T_h) مرة أخرى.

وبتطبيق القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإن:

$$\Delta E_4 = q - W_4 \quad (23)$$

وحيث أن هذه العملية، تتم أدياباتيكيًا، فإن:

$$q = 0 \quad (24)$$

وبناء على ذلك، فإن:

$$\Delta E_4 = -W_4 \quad (25)$$

ولكن، ومن تعريف السعة الحرارية عند حجم ثابت (C_v) ، فإن:

$$\Delta E_4 = C_v (T_h - T_\ell) \quad (26)$$

$$\therefore W_4 = -\Delta E_4 = -C_v (T_h - T_\ell) \quad (27)$$

وتمثل هذه العملية بالمنحنى (DA)، كما هو موضح بالشكل (1).

وهكذا، وكما درسنا، فإن العملية الأولى تنقل النظام من الحالة (A) إلى الحالة (B) بالمنحنى (AB) من خلال عملية تمدد عكسى أيزوثيرمالى. والعملية الثانية تنقل

النظام من الحالة (B) إلى الحالة (C) بالمنحنى (BC)، من خلال عملية تتمدد عكسى أدياباتيكي. أما العملية الثالثة، فإنها تنقل النظام من الحالة (C) إلى الحالة (D) بالمنحنى (CD)، من خلال عملية انضغاط (انكماش) عكسى أيزوثيرمالي. والعملية الرابعة، تنقل النظام من الحالة (D) إلى الحالة (A) بالمنحنى (DA) من خلال عملية انضغاط (انكماش) عكسى أدياباتيكي.

وكتيجة لهذه الخطوات الأربع، فإن النظام يعود إلى حالته الأولى، وتكتمل بذلك الدورة العكسية.

ويمثل الشكل (2): مخطط يوضح العمليات الأربع التي تحدث في دورة كارنوت، ويمثل الجدول (1) الخطوات الأربع لدورة كارنوت بالنسبة لمول واحد من غاز مثالي.

جدول (1): العمليات (المراحل) الأربع لدورة كارنوت بالنسبة لغاز مثالي

رقم العملية	الحالة العامة	في حالة غاز مثالي
1	$\Delta E_1 = q_2 - W_1$	$\Delta E_1 = 0, W_1 = q_2 = RT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$
2	$\Delta E_2 = -W_2$	$\Delta E_2 = -W_2 = -C_v \int_{T_h}^{T_\ell} dT = -C_v (T_\ell - T_h)$
3	$\Delta E_3 = -q_1 - W_3$	$\Delta E_3 = 0, W_3 = -q_1 = -RT_\ell \ln V_4/V_3$
4	$\Delta E_4 = -W_4$	$\Delta E_4 = -W_4 = -C_v \int_{T_\ell}^{T_h} dT = -C_v (T_h - T_\ell)$

الطاقة الكلية لدورة كارنوت

ويحسب التغير الكلي في الطاقة (ΔE) في العملية الدائرية الكاملة بالمجموع الجبري لمجموع التغيرات في الطاقة التي تصاحب المراحل الأربع، والذي يعطى

بالعلاقة التالية:

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 \quad (28)$$

$$\Delta E = (q_2 - W_1) + (-W_2) - (q_1 + W_3) + (-W_4) \quad (29)$$

$$\Delta E = q_2 - W_1 - W_2 - q_1 - W_3 - W_4 \quad (30)$$

$$\Delta E = q_2 - q_1 - (W_1 + W_2 + W_3 + W_4) \quad (31)$$

$$\Delta E = q_2 - q_1 - W_m \quad (32)$$

حيث: W_m هو الشغل الكلى التام في العملية الدائرية.

وحيث إنه، وبالنسبة للعملية الدائرية، يكون مجموع الطاقات الداخلية (ΔE) للعملية كلها يساوى الصفر.

$$\therefore q_2 - q_1 - W_m = 0 \quad (33)$$

$$\therefore W_m = q_2 - q_1 \quad (34)$$

وهكذا، يتضح من ذلك أن جزء من الحرارة الممتصة من خزان حرارى ساخن يمكن أن يتحول إلى شغل.

وحيث إن كفاءة الآلة تتحدد بجزء الحرارة الممتص بالآلة عند درجة الحرارة العالية والتي تتحول إلى شغل، وبقسمة طرفي المعادلة السابقة على (q_2)، فإننا نحصل على:

$$\varepsilon = \frac{W_m}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} \quad (35)$$

$$\therefore \varepsilon = 1 - \frac{q_1}{q_2} \quad (36)$$

حيث (ε) هي الكفاءة الترموديناميكية لدورة "كارنوت"، ويتضح من المعادلة السابقة، أن كفاءة الآلة تقل دائما عن الواحد الصحيح، حيث تكون $q_1 > q_2$. وتعد هذه طريقة أخرى للتأكد من أنه لا توجد آلة يمكن تصميمها بحيث تتمكن من تحويل

كل الطاقة الحرارية المعطاة لها إلى شغل. وتحدد قيمة (ϵ) بالقيم q_1 و q_2 ، ولا تعتمد على طبيعة المادة الفعالة.

وهذه النتيجة لها أهمية خاصة، وذلك لأنها أدت إلى تحسين مقياس الحرارة، ولا تعتمد قيمتها على نقط ثابتة وهمية لمادة ثرمومترية؛ ولذلك فهي تستخدم لجميع المواد.

وبناء على ذلك، صمم العالم "كلفن - Kelven" "مقياس الحرارة الثرموديناميكي"، والذي يحقق العلاقة:

$$\frac{W_m}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{\theta_h - \theta_\ell}{\theta_h} \quad (37)$$

حيث θ_h و θ_ℓ هما درجتى الحرارة للدورة الكاملة.

الشغل الكلى لدورة "كارنوت"

الشغل الكلى المبذول (W) فى دورة كارنت، يعطى بالعلاقة:

$$W = q_2 - q_1 \quad (38)$$

وحيث أن (W) مجموع الشغل فى العمليات الأربع، فإن:

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad (39)$$

$$= RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v (T_h - T_\ell) + RT_\ell \ln \frac{V_4}{V_3} - C_v (T_h - T_\ell) \quad (40)$$

$$\therefore W = RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_\ell \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (41)$$

وفى هذه العملية الدائرية، تكون قيمة (q_2) هى نفسها كمية الحرارة الممتصة من الخزان الساخن، وأن (q_1) هى كمية الحرارة العائدة إلى الخزان البارد. وبذلك تكون كمية الحرارة الممتصة بالنظام هى ($q_1 - q_2$)، وهى تساوى الشغل المبذول بواسطة النظام.

أى إن:

$$\therefore W = q_2 - q_1 = RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_\ell \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (42)$$

والمعادلة السابقة يمكن تبسيطها، وذلك بعد التحقق من الشكل (1)، من أن النقاط (V_3, V_2) هما نقطتي النهاية على المنحنى الأدياباتيكي (BC). وأن النقطتين (V_4, V_1) هما نقطتي النهاية على المنحنى الأدياباتيكي (AD)، وبالتالي فإنه يمكن صياغة المعادلتين التاليتين:

$$T_h^{C_v/RV_2} = T_\ell^{C_v/RV_3} \quad (43)$$

$$T_h^{C_v/RV_2} = T_\ell^{C_v/RV_4} \quad (44)$$

وبقسمة المعادلتين السابقتين على بعضهما، نحصل على:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (45)$$

وبالتعويض عن ذلك في معادلة الشغل الكلى، نحصل على:

$$W = RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_\ell \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (46)$$

$$W = RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_\ell \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (47)$$

$$W = R(T_h - T_\ell) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (48)$$

وكما ذكرنا من قبل، فإن الكفاءة (ϵ)، تعطى بالعلاقة:

$$\epsilon = \frac{W}{q_2} = \frac{R(T_h - T_\ell) \ln V_2/V_1}{R T_h \ln V_2/V_1} \quad (49)$$

$$\therefore \epsilon = \frac{W}{q_2} = \frac{T_h - T_\ell}{T_h} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (50)$$

ويتضح من المعادلة السابقة، أن كفاءة دورة كارنوت لا يمكن أن تصل إلى الواحد الصحيح (100%)، حيث أنه لكي تصل الكفاءة إلى الواحد الصحيح، فإن (T_c) لابد وأن تساوى الصفر، ولا يمكن - عمليا - الوصول بهذه الدرجة إلى الصفر. وبناء على ذلك، فإنه لا توجد آلة لها كفاءة تشغيل (100%)؛ بمعنى أنه لا يمكن تحويل الحرارة كلية إلى شغل بنسبة (100%) في عملية دائرية.

وقد وجد أنه لرفع كفاءة الآلة، فإنه يجب استخدام خزان ذو درجة حرارة منخفضة إلى أقصى حد ممكن (T_c تكون أقل ما يمكن)، واستخدام خزان ذو درجة حرارة مرتفعة إلى أقصى حد ممكن (T_h تكون أكبر ما يمكن).

فعلى سبيل المثال، الآلة البخارية وبفرض أنها تعمل بين درجة حرارة مرتفعة (T_h) تساوى (120°C) ، ودرجة حرارة منخفضة (T_c) تساوى (20°C) ، فإن الكفاءة (ϵ) لهذه الآلة تكون:

$$\epsilon = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{393 - 293}{393} \times 100$$

$$\epsilon = \frac{100 - 100}{393} = 25\%$$

وهكذا، نجد أنه لكل (4 cal) من الحرارة معطاة في البخار تكافئ (1 cal) من الشغل الذي يمكن الحصول عليه، وتعطى (3 cal) من الحرارة المفقودة، أى إن هذه الآلة تعمل بكفاءة (25%).

الإنتروبي Entropy

لأى عملية دائرية، فإن الشغل النهائى (الكل) لهذه الدورة يساوى الفرق بين الحرارة الممتصة والحرارة المنبعثة. وبناء على ذلك، فإنه يمكن حساب الكفاءة لهذه العملية باستخدام العلاقة:

$$\epsilon = \frac{W}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{q_h - q_c}{q_h} \quad (51)$$

ولكن، وكما ذكرنا من قبل، فإن كفاءة العملية تعطى بالعلاقة:

$$\varepsilon = \frac{T_h - T_\ell}{T_h} \quad (52)$$

وبمساواة المعادلتين السابقتين، نحصل على:

$$\frac{q_h - q_\ell}{q_h} = \frac{T_h - T_\ell}{T_h} \quad (53)$$

$$1 - \frac{q_\ell}{q_h} = 1 - \frac{T_\ell}{T_h} \quad (54)$$

$$\therefore -\frac{q_\ell}{q_h} = -\frac{T_\ell}{T_h} \quad (55)$$

$$\therefore \frac{q_h}{T_h} = \frac{q_\ell}{T_\ell} \quad (56)$$

$$\therefore \frac{q_h}{T_h} + \left(-\frac{q_\ell}{T_\ell} \right) = 0 \quad (57)$$

وذلك حيث أن العملية تتضمن تغييرين، أحدهما: أيزوثيرماليا، والآخر أدياباتيكيا.

والمعادلة السابقة تمثل المجموع الجبرى للقيم (q/T) ، حيث (q_2) هى الحرارة الممتصة انعكاسيا عند T_2 ، و (q_1) هى الحرارة المنسابة عند T_1 . وعليه، فإننا نستنتج من العلاقة السابقة أن مجموع النسب (q/T) حول مسار مغلق تساوى الصفر، أى إن:

$$\sum q/T = 0 \quad (58)$$

حيث q تمثل الحرارة الممتصة مقسومة بدرجات الحرارة التى تمتص عندها.

ويمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة:

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \quad (59)$$

حيث $\oint$ تعنى التكامل حول دورة كاملة، كما أن المقطع (d) أضيف إلى (q)

ليوضح حقيقة أن هذه العلاقة تكون محققة عندما تتم العملية بطريقة عكسية.

وفي الحقيقة، فإن جميع العمليات، ولأى نوع باستخدام أى مادة كانت، فإنها تحقق نفس النتيجة والعلاقة السابقة.

وحيث أن، وكما درسنا من قبل، أن الطاقة الداخلية ($E\Delta$) تعتبر دالة حالة؛ لأن التكامل الدائري لها يساوى الصفر، فهي لا تعتمد على المسار الذى تم التكامل خلاله، ولذلك فهي تعتبر خاصية ثرموديناميكية.

ونحن الآن، يمكننا تحديد دالة جديدة تسمى دالة "الإنتروبي" ويرمز لها (S)، والتي يعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (60)$$

أو

$$S_b - S_a = \Delta S = \int_a^b \frac{dq_{rev}}{T} \quad (61)$$

والتغير في الإنتروبي ($S\Delta$) هو دالة تعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام، ولا تعتمد على المسار أو الكيفية التى تم بها التغير. ولذلك تعتبر دالة الإنتروبي "دالة حالة"، وخاصية ثرموديناميكية.